

PETROLEUM JPI

P112, second column, lines 13-17

The following order is obtained as a result of actual comparison of activities in the steam reforming of methane and ethane.

$\text{Rh, Ru} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pd, Pt} \gg \text{Co, Fe}$

This order indicates that Rh and Ru show higher activity than Ni among the precious metals.

619  
甲第2号証8

異議特許 0201906

3226558

H4. 5. 7

# INFORMATION

石油探掘・石油精製・石油化学

JPI

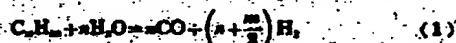
# 炭化水素の接触スチームリフォーミング\*

菊 地 英 一\*\*

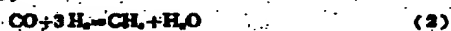
## はじめに

炭化水素の接触スチームリフォーミングは炭化水素と水素気とを 700~850°C で反応させて、水素や合成ガスあるいは低沸点都市ガスを製造する目的で古くから研究されてきた反応である。その後この反応はより低温で実施することにより都市ガス等に適したメタンを主成分とする燃料ガスの製造にも適用されてきた。

炭化水素のスチームリフォーミングでは、原料炭化水素 ( $C_nH_m$ ) がまず改質されて  $CO$  と  $H_2$  とに転化され、



続いて次の二つの反応によりその平衡組成まで転化される反応である。



この式 (2)、(3) の反応の熱力学平衡から、高温低圧ほど  $H_2$  と  $CO$ 、低温高圧ほど  $CH_4$  を主成分とするガスが得られる。

これらの目的に用いられるスチームリフォーミング用触媒はニッケルを主活性成分としており、各種の担体物質の上に支持されて用いられる。高温スチームリフォーミングの触媒と低温スチームリフォーミング用触媒とはいずれもニッケルを活性物質としてはいるが、両触媒の組成、ニッケルの表面状態は全く異なるもので、高温用触媒は低温では活性を示さないし、低温用触媒は高温にするとシントリングにより失活する。

高温スチームリフォーミングではメタンから重質油まで各種炭化水素原料が用いられ、それぞれに適した触媒が開発されている。その一例を挙げて示した。軽質な原料をスチームリフォーミングする場合には比較的ニッケル含有量の多い (20~30%) 触媒が用いられ、セーラムナやシリカのような還元性の担体物質が用いられる。重質な原料油を改質する場合には、ニッケル

に対して改質物質となる硫黄や重金属の化合物が含まれ、強制的な操作が困難で、触媒の再生を伴うサイクリングで行われ、ニッケルの含有量も低いのが通例である。この場合には  $MgO$  や  $CaO$  等の塩基性物質の含有量が用いられる。いずれの場合も触媒は高温で使用し、ニッケル核に近い massive な  $Ni$  結晶が活性を持っている。それに対して低温でのスチームリフォーミングに用いられる触媒ではラニーニッケルに近い  $Ni$  が活性成分であると見られる。ニッケル含有量も 50% あるいはそれものもあり、担体にはセーラムナやマグネシアが用いられる。

上述したような水素、合成ガスあるいは燃料ガスの得るためのスチームリフォーミングに加えて、より大規模なスチームリフォーミングの新しい応用が最近注目されている。一つは炭化水素やメタノールを改質して得た軽質燃料として用いる試みで、本誌にも前掲されて西ドイツの Siemens 社の研究所<sup>1)</sup>とアメリカのオースティン工科大学のジェット推進研究所 (JPL)<sup>2)</sup>が研究開発的成果を報告している。

もう一つは燃料電池用の水素を低温で得ようとするものである。高温でスチームリフォーミングを行うと水素のはたけが減少し、一酸化炭素は燃料電池の毒物となるので、さらに低温で  $CO$  シフト反応 (反応行い  $CO$  の量を減らす必要がある。そこで改質物質にもメタンや二酸化炭素が含まれてもよいから低温でスチームリフォーミングを行って水素を得ようとするものである。

前者の場合ニッケルの還元条件によりリフォーマー 500°C 位から 1,000°C 位まで変換する可能性が大であり、場合には低温で高水素比の下で反応を行うので  $Ni$  還元されて活性を失う可能性がある。これらの目的に用いられるか否かは今後の開発を待たねばならない以外の金属を触媒とした炭化水素のスチームリフォーミングも注目する必要があるように思われる。

高温スチームリフォーミングでは原料炭化水素が酸化けたり、物理的因子 (圧力) が重要となるため、メタン炭化水素のスチームリフォーミングの反応機構に関して基本的な研究はなかった。しかし低温スチームリフォーミングが工業的に実施されるようになってから低温での研究の対象となり、反応機構や触媒の作用機構についても進んでいる。

附記 1) 高温スチームリフォーミングとは通常 700~850°C、スチームリフォーミングは 600°C 以下で実施されるもの

表 1 高温スチームリフォーミング用触媒の例

原 料	組 成 (wt%)						文 献
	$NiO$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$CaO$	
低炭化水素	24.1	20.9	21.2	5.3	1.9	16.7	1)
"	35.1	20.0	30.3	5.3	0.9	15.9	1)
"	30.3	20.4	14.7	4.7	4.8	11.7	2)
高炭化水素	5.2	35.0	4.1	29.5	1.9	23.3	3)
"	3.4	1.4	1.3	90.9	2.6	-	3)

\* 昭和 31 年 9 月 27 日受理

\*\* 早稲田大学理工学部応用化学科 (160 東京都新宿区大久保 4-170) Dept. Applied Chemistry, School of Science & Engineering, Waseda University (4-170, Nishi-shuku, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

これまでスチームリフォーミングプロセスについては本誌をはじめ多くの総説や解説があるので、ここではまず Ni 触媒によるスチームリフォーミングについて、ついで Ni 以外の金属を触媒とする反応について最近の研究を中心に紹介する。

## 1 ニッケル系触媒によるスチームリフォーミング

### 1.1 反応生成物

Ni 上でのスチームリフォーミングの反応生成物で特徴的なことの一つは、メタン以外の炭化水素が触媒的には生成しないことがある<sup>10,11)</sup> ことである。600°C ではプロパンやブタンの改質中に低級オレフィンが生成するとの報告<sup>12)</sup> もあるが、これは熱分解の生成物であると考えられる。

したがって原料炭化水素は Ni 上に吸着していることは確かであるが、メタン以外の分解上の炭化水素が生成しないので吸着の仕方は確かではない。スチームリフォーミングに似た反応として、水素気の代わりに水素を用いた水素化分解反応がある。この反応は古くからよく研究されているが<sup>13)</sup>、Ni 上ではパラフィン炭化水素の末端からの逐次的なメチル基の脱離が進行することがわかっている<sup>14,15)</sup>。反応生成物は水素分圧や温度によって異なるが、ペンタンについて示すと図1の反応模式に従って進行すると考えられている<sup>16)</sup>。

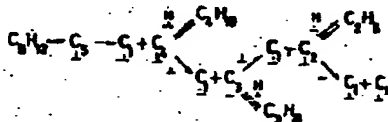
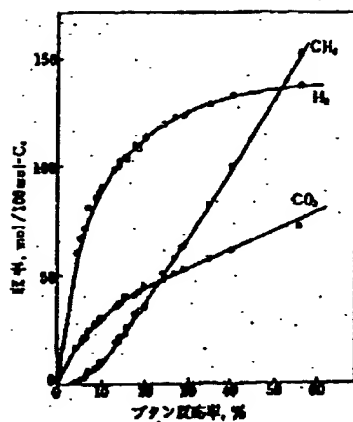


図1 Ni 上でのペンタンの水素化分解機構<sup>16)</sup>

ペンタンは  $C_4$  炭着物として末端で吸着し、 $C_4$  と  $C_1$  ラジカルに分解するが、 $C_4$  ラジカルは吸着水素と反応するとブタンとなる。しかし吸着水素が十分だとさらに脱メチルを受け最終的には  $C_3$  炭着物 ( $CH_3$ ) まで分解される。水素の存在しない系でのエタン、プロパンあるいはネオペンタンの Ni 上での炭着物は  $C_2$  炭着物 (おそらく  $CH_3$ ) であることが LEED を用いた研究<sup>17)</sup> によっても明らかにされている。

すなわち水素化分解では炭化水素と Ni との接触が長いと  $CH_4$  まで分解されると考えられる。スチームリフォーミングでは、例え、村上<sup>18)</sup> も想定しているように、 $CH_4$  と  $H_2O$  との反応で  $CO$  と  $H_2$  とが生成する過程に非連続層が含まれていると考えられており、炭化水素と Ni 活性点との接触は十分長いものと考えられる。エタンの水素化分解では  $CH_4$  と水素との反応は速く、C-C 結合の切断が非連続と考えられているが、実際に 500°C における Ni 上でのエタンの水素化分解<sup>19)</sup> とスチームリフォーミング<sup>20)</sup> の初期

既述の) フェルロウ合金炭化水素の反応では脱アルキル反応によりベンゼン環が生成する。この反応については既述、五十嵐ら<sup>21)</sup> により詳細に研究されているが、いまだスチームリフォーミングとは異なるので、ここでは省略する。



●: n-ブタン, ○: イソブタン

図2 n-ブタンおよびイソブタンのスチームリフォーミング生成物の理論値 (実線) と実験値 (プロット) との比較 (570°C)

反応速度を比較すると前者は後者よりもだいたい1オーダー低い。このこともスチームリフォーミングでは C-C 結合のよりも  $CH_4$  の水素気との反応による非連続が非連続となつてことを示唆する。

スチームリフォーミングの生成物組成を熱力学平衡計算と比較してみると、原料炭化水素の反応率のどのレベルでも、出てくる  $CO$ ,  $CO_2$  および  $CH_4$  の組成は平衡値とよく一致する<sup>22,23)</sup>。その一例を図3に示した。図中実線は式 (2), (3) 反応の平衡を仮定して計算した生成物組成より求めた収率プロットは実験値である。570°C 程度の改質温度でも生成物の組成はイソブタンを原料とした場合にも、n-ブタンを原料とした場合にも平衡値とよく一致していることがわかる。こゝとは反応 (2), (3) の正逆反応は非常に速く進み、反応 (1) 系反応の中にこの反応全体の非連続層があることを示している。

### 1.2 反応の熱力学

スチームリフォーミングの熱力学はメタンに関しては古く研究がなされてきた。比較的新しい研究としては Boi<sup>24)</sup> の流過熱蒸気反応器による解析がある。彼らの研

表2 炭化水素のスチームリフォーミングの熱力学結果

触媒	炭化水素	反応温度	反応圧力	反応次数		文
				炭化水素	水素量	
Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.075% Ni)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	450	1	—	-0.60	19)
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	500	1	0.54	-0.33	19)
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	550	1	—	-0.23	19)
Ni/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	500	1	—	0~-0.48	19)
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	500	1	—	0.0	19)
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	500	1	0.4	-1.08	19)
Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1.55% Ni)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	500	1	0.6	0.13	19)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	500	1	—	—	—
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	500	1	—	—	—
Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	425~475	30	8	1	9)
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	404~481	30	1	-0.6	26)
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	370~450	1	0	1	27)
Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	350~450	15	0.3	0~0.07	28)
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	350~450	15	—	—	—
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	350~450	15	—	—	—
Ni/SiO <sub>2</sub>	Cyc-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	400~480	1	0	0~1	29)

よれば 800~900°C, Ni ホイル上でのリフォーミング反応の速度はメタンの化学吸着による  $\text{CH}_4$  ラジカルの生成速度に律せられ、総反応速度は

$$r = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4}}{1 + a(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) + b P_{\text{CO}}} \quad (4)$$

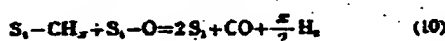
によって与えられるとした<sup>10)</sup>。また平衡定数は温度によって変化し、700°C 以上では  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  担体上でも平衡定数がメタンの吸着温度にあるが、400~500°C では吸着  $\text{CH}_4$  ラジカルと水蒸気から生じた吸着酸素との反応に平衡定数があり反応速度は

$$r = k_1 P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2} \quad (5)$$

で示されるとした<sup>10)</sup>。用いた担体や反応器によって境界の温度域は一定でないが、一般的にいて高温ではメタンの吸着が律速、低温で表面反応が律速となっている。また上記の速度式にも示されているように、表面反応律速の場合には水素によって阻害される<sup>11)</sup>。メタンの吸着律速の場合には水素の阻害作用が認められていない<sup>10), 12), 13)</sup>。

メタン以外の炭化水素のスチームリフォーミングはもっと複雑であり、反応速度は担体の種類やプロモーターあるいは反応条件によって大きな影響を受ける。表2に各種 Ni 担体上でのスチームリフォーミングで得られた反応速度のベキ数表示式を示した。炭化水素に関しては0~1次であるが、水蒸気に対する次数は表2の結果でも-1~-1/2 程度の値で変化しており、-2 次程度の低い反応次数も報告されている<sup>14)</sup>。

Rostrup-Nielsen<sup>15)</sup> は水蒸気に対する次数に対して示す担体や反応条件の複雑な影響を説明するため、エタンのスチームリフォーミングに対して次の反応機構を提案した。



ここで、 $\text{S}_1, \text{S}_2$  はそれぞれ Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上の活性点を示している。

この反応機構を定常状態近似で解くと、次の速度式が得られる。

$$r = \frac{k_1 L P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{[1 + (2k_4/k_5)(1/K_W)(P_{\text{C}_2\text{H}_6}/P_{\text{H}_2\text{O}})P_{\text{H}_2} + K_W(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})]} \quad (12)$$

ここで、 $L = (\text{S}_1) + (\text{S}_1 - \text{CH}_3) + (\text{S}_1 - \text{O})$ 、すなわち Ni 活性点の和、 $k_1 = k_2$  (吸着速度定数)、 $k_3 = k_4$  (表面反応速度定数)、 $K_W = K_8 \cdot K_9$  (水蒸気の吸着平衡定数) である。

この速度式から水蒸気に対する次数が水蒸気の吸着平衡定数、速度定数  $k_1, k_3$  の大きさにより負の値から正の値まで大きく変化することが説明できる。 $K_W$  の値は式 (8), (9) の反応の平衡定数の積であり、反応次数は担体物質の水蒸気に対する吸着力によって影響される。実際に活性炭やゾルコニアを担体とした場合にはスチームリフォーミングの活性は著しく低い。また反応温度も炭化水素の吸着と表面反応の活性化エネルギー、水蒸気の吸着熱の大きさに対応して反応次数に影響を及ぼす。

ただ Rostrup-Nielsen も指摘するように、スチームリフォーミングに対する水素の影響は複雑でありこの速度式では説明されない。速度式 (12) はベキ数表示に直すと、限られた圧力範囲で次のように近似できる。

$$r = k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_6} P_{\text{H}_2}^{x-1} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1-x} \quad (13)$$

速度式 (13) によれば水素に関する次数は水蒸気に関する次数と正負の異なる同じ数値にならねばならないが、実験値では必ずしもこの関係は成り立っていない。

これに対して Rostrup-Nielsen は Boundary<sup>16)</sup> の与えた水素化分解機構の新しい解釈に従って反応 (6) を次のように書きかえることによって式 (14) に示したベキ数表示の反応速度式を得ている。



$$r = k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_6} P_{\text{H}_2}^{x-1} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1-x} P_{\text{S}_2}^{y-1} \quad (14)$$

エタンの吸着過程が吸着的な水素によるため水素に対する依存性は複雑なものになるだろうとしているが、水素の関与の仕方はまだ明らかではない。

炭化水素は吸着して  $\text{CH}_4$  となるが、この吸着種と反応する相手には Ni 上の酸素吸着種を想定している。この吸着種は Ni 上での  $\text{D}_2\text{O}$  の交換反応を研究した McNaught<sup>17)</sup> によっても提案されている。また赤外分光法で V 膜と Ni 膜上での  $\text{H}_2\text{O}$  の吸着を調べた Blyholder<sup>18)</sup> の結果では、V 膜上で水が V-OH という吸着種を与えるのに対して Ni 膜ではこのような吸着種が観測されないことが示されている。したがって Ni 上では水蒸気からは Ni-OH よりも Ni-O の吸着種が生じるものと考えられる。

吸着種 Ni-O は前述したメタンのスチームリフォーミングにおいても  $\text{CH}_4$  ラジカルの反応相手と考えられたが、Bodrov<sup>19)</sup> が Ni と  $\text{H}_2\text{O}$  とから直接 Ni-O 吸着種が生じると考えたのに対して、Rostrup-Nielsen<sup>15)</sup> は Ni-O の生成には反応 (6) のように担体が関与する点に注意があり、担体の動力學に反響する影響を説明している。水蒸気の吸着に担体が関与していることは他の研究者<sup>20), 21), 22)</sup> によっても示唆されている。

担体の効果の別の考え方として炭化水素からの吸着種  $\text{CH}_4$  の X 値が担体の電子供与性によって変化することが松本<sup>23)</sup> により提案されている。

Ni 担体にあらかじめ炭化水素のみを吸着させた吸着相を解吸して  $\text{D}_2$  を導入すると重水素化メタンが生成する。その D 分布より  $\text{CH}_4$  の X 値を求めるという方法で、各種担体付 Ni 担体上での  $\text{CH}_4$  の構造を決めた。その結果図3に示すように担体により X 値が変化し、X 値の大き

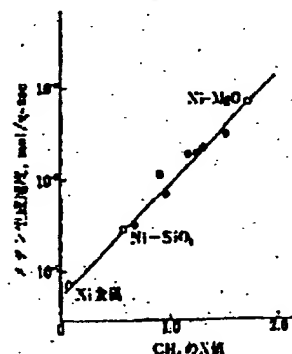


図3 X 値とメタン生成速度との関係

な触媒はメタン生成速度も大で、 $\text{CH}_4$ の反応性が大きいことが示された。この結果は Rostrup-Nielsen<sup>10)</sup>のエタンのスチームリフォーミングの動力学モデルでいうと、表面反応(10)の速度定数  $k_1$  に対する相対効果といえよう。

### 1.3 炭素析出

スチームリフォーミングの副反応としては炭素析出反応がある。この炭素析出反応は金属化合物による被毒や Ni 金属のシタリングとともに触媒活性の劣化の原因となる。スチームリフォーミング中の炭素析出には一酸化炭素の不均化と炭化水素の脱水素重合とが考えられる。



Ni 金属は両反応の触媒となるが<sup>11)</sup>、反応(15)は原素の  $\text{H}_2\text{O}$ /炭化水素比を選択することにより熱力学平衡的にさけることができる。反応(16)の詳細は明らかではないが、 $\text{CH}_4$ から逐次的脱水素により強炭素質が生成することが知られており<sup>12,13)</sup>、この炭素質の重合により析出炭素になると考えられている。この反応は比較的遅い反応であり<sup>14)</sup>、Ni 表面に  $\text{CH}_x$  があがる速度が時間差を必要とする。いずれにしても炭化水素からの炭素析出は熱力学的には抑制できないので、スチームリフォーミングに比べて炭素析出反応が十分に遅い触媒を選択せねばならない。

炭素析出を抑制する触媒の調製法としては、 $\text{MgO}$  などのアルカリ土類酸化物を担体とする方法<sup>15-17)</sup>、アルカリ金属酸化物<sup>18,19)</sup>、やウラン酸化物<sup>20)</sup>を加える方法が報告されている。

Andrews<sup>21)</sup> はアルカリの効果として担体の酸性点を中和することにより担体上への炭素の析出を抑制すること、析出した炭素と水素との反応をアルカリが促進することをあげている。しかしエタンの水素化分解における Fe 触媒について Cimino ら<sup>22)</sup>が提案したように、アルカリが炭化水素の吸着の深さ (depth)、すなわち脱水素の速度を制御するという考え方はスチームリフォーミングに適用できないであろうか。エタンの水素化分解では  $\text{C}_2\text{H}_6$  吸着量の X 値がアルカリの添加で大きくなるとされている。

図3に示した結果はアルカリ土類酸化物について、この考え方がスチームリフォーミングにおける担体効果に適用できることを裏付けたもので、担体がシリカからマグネシアへと塩基性(電子供与性)を増すに従って  $\text{CH}_4$  の X 値が大なることを示している。従本<sup>23)</sup>はこの X 値をあらかじめ測定することにより、その触媒の炭素析出による劣化のしやすさ、逆にいえば寿命を長時間の活性試験をすることなしに予測できるとした。

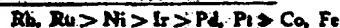
一方、Blatta, Dixon<sup>24)</sup> は炭素析出に対するウラン酸化物の効果、Rostrup-Nielsen<sup>25)</sup> はマグネシアの担体としての効果を、これらの物質が水分子に対する親和力が強いことによるとして説明した。すなわち  $\text{CH}_4$  のスチームリフォーミングと炭素への反応とは競争反応であり、反応(8)の平衡定数の大きな触媒では Ni-O 吸着種が生成しやすく、スチームリフォーミングが優先して炭素析出が起こりにくいとされている。

## 2 ニッケル以外の金属触媒

1968年に Dowden ら<sup>26)</sup>は従来の触媒選定の手順から、スチ

ームリフォーミングの触媒として Ni とともに貴金属が有効であることを予測している。その手続は与えられた目的(target reaction)とそれに伴って起こると考えられる副(parasitic reaction)を構成するいくつかの反応過程をそれぞれの過程の熱力学的な起こりやすさの比較から、仮反応機構(virtual mechanism)を組立て、その成分過程を望ましい過程を促進し、望ましくない副反応を抑制するな触媒を選ぶというものである。スチームリフォーミングで種々の過程を含むため簡単ではないが、炭化水素の分解、水素の分解等の各過程における活性序列から  $\text{Au} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$  などが全体を通じて妥当であると提案している。

実際にプロパン<sup>27)</sup>やエタン<sup>28)</sup>のスチームリフォーミングに活性を調べると次の序列が得られる。

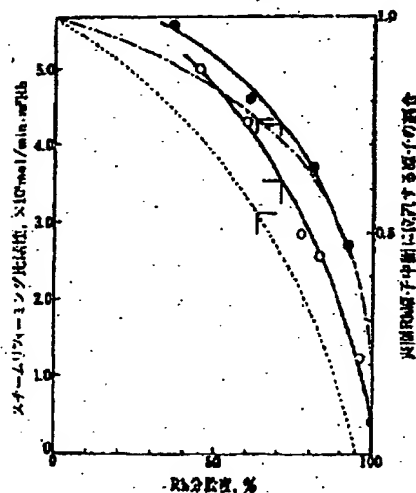


この序列では貴金属のうち Rh と Ru が Ni よりも活性があることがわかる。

Rh-アルミナ触媒上での n-ヘプタンのスチームリフォーミングでは Ni 系触媒の場合と異なり、反応初期すなわち低圧の領域では生成ガス組成と熱力学平衡組成とは一致しない。CO は平衡値より多く、 $\text{CO}_2$  は逆に少なくなる。この Rh-アルミナ触媒では炭化水素のスチーム分解による  $\text{CO}$  の生成(反応(11))に比べると反応(2)、(3)が速いを示している。

また Rh-アルミナ系触媒は n-ヘプタンのスチームリフォーミングに対して 650~800°C と、同一 Ni 触媒の使用で、温度領域に比べて広い温度領域で高い活性を示した<sup>29)</sup>。

Rh-アルミナ系触媒はアルキル芳香族炭化水素の脱アル反応の触媒としてソ連の Rabinovich, Treigler ら<sup>30-32)</sup>に研究されてきた。彼らはまた n-ヘプタン等のパラフィン系炭化水素の芳香族化もスチームリフォーミングと並行して進行することを明らかにしている<sup>33,34)</sup>。この芳香族化および脱アル反応が起こるため Rh-アルミナ触媒上でのスチームリフ



○: Rh-アルミナ (n-ヘプタン), ○: Rh-シリカ (n-ヘプタン), .....: 八面体モデル, —: 四面体モデル  
図4 Rh のスチームリフォーミング比活性

ミグでは直鎖に 6 以上の炭素を有するパラフィン炭化水素やアルキルベンゼンはベンテンやベンゼンに比べて反応性が低くなる<sup>11)</sup>。

筆者ら<sup>12)</sup>は Rh-アルミナ、Rh-シリカ上での炭化水素のスチームリフォーミングを検討した結果、図 4 に示すように Rh 金属表面積あたりの活性 (比活性) が触媒中の Rh の分岐度すなわち Rh 金属の結晶の平均粒径に依存することを見いだした。スチームリフォーミングの比活性は Rh 分岐度が大、すなわち Rh 結晶粒径が小さくなる程減少した。

金属結晶の表面には面 (face)、角 (corner)、稜 (edge) 等に位置する金属原子が存在するが、その各々の割合が金属結晶の形状、結晶型、粒子のモデルにどのように依存するかは van Haverdeld, Hartog<sup>13)</sup> によって示されている。Rh について八面体および四面体の粒子モデルを仮定して、全表面原子に対する面に位置する原子の割合を求めると、図 4 に示した結果が得られる。

スチームリフォーミングにおける Rh の比活性と面に位置する Rh 原子の割合は共に Rh の分岐度に対して同様の変化をすることが図 4 よりわかる。それに対して芳香族化における比活性は角や稜のように面上の原子に比べて低配位数の Rh 原子の割合とよい対応を示した。

Rh は Ni に比べるとはるかに高価な金属であり、触媒として用いる場合にはできるだけ高分散な、微細な結晶として用いるのが望ましいが、アルミナやシリカに担持した場合には分散度を高くすると芳香族化が起こりやすくなり、スチームリフォーミング活性が低下する。したがってスチームリフォーミングにより活性な Rh 触媒を得るには芳香族化を抑制するような工夫が必要である。

たとえば第 2 成分の金属を添加して Rh とのバイメタリック触媒とすると、担体とか添加物により Rh の触媒作用を改良することが考えられる。Pt を添加すると  $\alpha$ -ヘプタンのスチームリフォーミングに対する Rh 触媒の活性が促進されることが見いだされている。また最近五十嵐、萩野<sup>14)</sup>は  $MgWO_4$  を担体とすると著しく活性の大きなスチームリフォーミング用 Rh 触媒が得られることを報告しており、大変興味ある結果が得られている。この担体が優れているのは芳香族化を抑えるということではなく、Rh 上への炭化水素の強吸着を妨げて水蒸気との反応を円滑に進行させる作用をしていると考えられている。これはちょうど Ni 触媒の場合のアルカリ土類酸化物担体の効果に類似している。

Ru 触媒は Rh 触媒に匹敵する活性を有しているが、酸素と反応して揮発性で有毒な  $RuO_4$  を形成することもある。その触媒作用についてはあまり研究報告されていない。そのほかに Mo 流動層 (360°C) によるメタンの反応に関する報告<sup>15)</sup>もあるが、活性な触媒としては Ni, Rh, Ru を主体とする触媒に限られるようであり、今後ともこれらの金属が研究の対象になるであろう。

Rh 触媒は Ni 触媒に比べると高活性で、しかもより広範囲な温度領域で使用できる。また空気 (酸素) などの酸化剤による酸化に対しては Ni に比べて熱力学的にはるかに安定であるという利点を有する。ただ Ni 触媒よりも高価であるので大規模な水素 (合成ガス) 製造というより、前述した自動車用の炭

化質燃料や燃料電池用金属製造のような、どちらかというと小規模な特殊な用途が対象となるであろう。

# 引 用 文 献

- 1) Arnold, M.R., Atwood, K., Baugh, H.M., Smyser, H.D., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 999 (1952).
- 2) Ber. 607, 419 (1962).
- 3) 青木万雄, 石油誌, **3**, (6), 409 (1962).
- 4) 斎藤 正, 石油誌, **12**, (9), 760 (1976).
- 5) Henkel, H.J., Koch, C., Kovika, H., Sabel, R.V., *Siemens Forsch.-u. Entwickl.*, **2**, (1), 66 (1973).
- 6) Fric, W., *Siemens Forsch.-u. Entwickl.*, **2**, (1), 63 (1973).
- 7) Automotive Engineering, SAE, **82**, (2), 42 (1974).
- 8) Housman, J., Cerini, D.J., SAE Paper No. 140800 (1974).
- 9) Blatta, K.S.M., Dixon, G.M., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2217 (1967).
- 10) Phillips, T.R., Yarwood, T.A., Mulheir, J., Turner, G.E., *J. Catalysis*, **17**, 28 (1970).
- 11) Schnell, C.R., *J. Chem. Soc.*, (B) 156 (1970).
- 12) 萩野健彦, 五十嵐 正, 石油誌, **19**, (8), 634 (1975).
- 13) Sinfelt, J.H., *Adv. in Catalysis*, **22**, 91 (1973).
- 14) Kikuchi, E., Morita, Y., *J. Catalysis*, **34**, 217 (1969).
- 15) Motomoto, H., Saito, Y., Yoneda, Y., *ibid.*, **18**, 181 (1970).
- 16) Maier, G., Anderson, J.R., Johnson, R.B., *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **328**, 237 (1970).
- 17) 斎藤 正, 石油誌, **12**, (4), 139 (1976).
- 18) Sinfelt, J.H., *Catalysis Rev.*, **2**, 175 (1969).
- 19) Rostrop-Nielsen, J.R., *J. Catalysis*, **31**, 123 (1973).
- 20) Bodrov, I.M., Apel'sbaum, L.O., Temkin, M.I., *Kinet. Katal.*, **5**, (4), 696 (1964).
- 21) Bodrov, I.M., Apel'sbaum, L.O., Temkin, M.I., *ibid.*, **9**, (4), 621 (1967).
- 22) Bodrov, I.M., Apel'sbaum, L.O., Temkin, M.I., *ibid.*, **9**, (6), 1068 (1968).
- 23) Quach, Q.P., Roukani, D., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 445 (1975).
- 24) Akers, W.W., Comp, D.P., *A.I.Ch.E. Journal*, **1**, (4), 471 (1955).
- 25) Ross, J.R.H., Steel, M.C.F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 10 (1973).
- 26) Blatta, K.S.M., Dixon, G.M., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **9**, (3), 324 (1969).
- 27) 斎藤 正, 萩野健彦, 五十嵐 正, 石油誌, **12**, 2408 (1976).
- 28) Phillips, T.R., Mulheir, J., Turner, G.E., *J. Catalysis*, **18**, 233 (1969).
- 29) Barnshova, S.A., Slovkhova, T.A., Bahadon, A.A., *Kinet. Katal.*, **1**, 303 (1966).
- 30) Boudart, M., *A.I.Ch.E. Journal*, **18**, (3), 485 (1972).
- 31) McNaught, W.G., Kemball, C., Leach, H.P., *J. Catalysis*, **34**, 98 (1974).
- 32) Blyholder, G., Shasta, R.W., *ibid.*, **38**, 152 (1975).
- 33) 松本英之, 石油誌, **19**, 123 P (1974).
- 34) 西川 隆, 石油誌, **17**, (6), 454 (1974).
- 35) Kemball, C., *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 190 (1966).
- 36) Frenet, A., Liguard, G., *Surf. Sci.*, **10**, 80 (1969).
- 37) 斎藤 正, 萩野健彦, 五十嵐 正, 石油誌, **12**, (4), 687 (1971).
- 38) Rostrop-Nielsen, J.R., *J. Catalysis*, **31**, 114 (1974).
- 39) 松本英之, 石油誌, **18**, (3), 71 (1976).
- 40) Andrew, S.P.S., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **8**, (3), 521 (1969).
- 41) Nicklin, T., Farrington, F., Whitaker, R.J., *I.G.E.J.*, **10**, 151 (1970).
- 42) Cimino, A., Boudart, M., Taylor, H.S., *J. Phys. Chem.*, **68**, 795 (1964).
- 43) Dowden, D.A., Schnell, C.R., Walker, G.T., N Intern. Congr. Catalysis, Preprint No. 62 (1968) Moscow.
- 44) Kikuchi, E., Tanaka, S., Yamazaki, Y., Morita, Y., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **18**, (2), 95 (1974).
- 45) Kikuchi, E., Yamazaki, Y., Morita, Y., *Bull. Japan Petrol.*

- Inst.*, 17, (1), 3 (1975).
- 46) Rabinovich, G.L., Maslyanskii, G.N., Treiger, L.M., *Kinet. Catal.*, 12, 1567 (1970).
- 47) Treiger, L.M., Rabinovich, G.L., Maslyanskii, G.N., *Petrol. Inst. Chemistry USSR*, 12, 1 (1972).
- 48) Osdichenko, A.I., Rabinovich, G.L., Treiger, L.M., Tolareva, A.A., Sherstoboyeva, N.V., *ibid.*, 14, 33 (1974).
- 49) Rabinovich, G.L., Treiger, L.M., Maslyanskii, G.N., *ibid.*, 13, 109 (1973).
- 50) Treiger, L.M., Rabinovich, G.L., Maslyanskii, G.N., *Doklady Akademi Nauk SSSR*, 232, (1), 130 (1973).
- 51) Kikuchi, E., Ito, K., Morita, Y., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 17, (2), 206 (1975).
- 52) Kikuchi, E., Ito, K., Ito, T., Morita, Y., *J. Catal.*, 印出中.
- 53) van Hareveld, R., Hartog, F., *Surface Sci.*, 13, 189 (1969).
- 54) 高見敏一, 五十嵐 哲, 萩野敏雄, 第30回燃料学会(A)予試集, 38 (1976).
- 55) Vanderhoff, J., Kallagis, S., *Can. J. Chem. Eng.*, 49, 495 (1971).

## 1月号予告

- 特 集 炭素化反応における触媒作用.....狩田 勲, 竹下健太郎  
 ニトロパラフィン生成法の進歩.....木村 繁  
 高分子配向移動性とその応用.....田崎重夫  
 人工衛星と石油の触媒.....藤田 実  
 西ヨーロッパのエネルギー見通し.....神坂 達  
 プラスチックの使われ方—包装.....岸本 昭  
 産 展 会 セカンドジェネレーションの重油脱硫装置.....工藤忠次郎, 家村博一, 佐藤洋三, 加藤 宏,  
 朱家清之, 竹内夫満, 山田泰司, 吉田五一  
 論 文 水素存在下における n-プロピルベンゼンの脱分子反応.....石渡真穂子, 矢作直男, 富永 博夫  
 ベンゼン溶液中におけるアルデヒド類の触媒酸化.....竹内雄男, 長 孝, 松井 弘, 長 哲郎  
 トルエンの触媒酸化脱水素二酸化反応における  $B_2O_3-SnO_2$  触媒の形態変化.....創 慎 徳, 河合 是  
 精 産 熱分解プロセス (第3回) ディレドコーキング (その1).....道村一正  
 文 献 概 介 製造設備.....鈴木 功, 松井雅治  
 解 説 石油学会重油脱硫分級原料第4ロット試定経過.....石油学会重油脱硫分級原料委員会